

0-794435

На правах рукописи

РЫБАКОВ ВИТАЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ОГРАНИЧЕННО СОВМЕСТИМЫХ
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук**

Казань 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ» (КНИТУ – КАИ).

Научный руководитель: Амирова Лилия Миннихмедовна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Абдрахманова Ляйля Абдулловна
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный
архитектурно-строительный университет»

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



Галиханов Мансур Флоридович
доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова»
Российской академии наук (ИСПМ РАН),
г. Москва.

Защита диссертации состоится «18» апреля 2012 г. в 12 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский
национальный исследовательский технологический университет» по адресу:
420015, Казань, ул.К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Ка-
занского национального исследовательского технологического университета.

Автореферат разослан «19» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.Н.Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Проблема получения новых материалов с заданным комплексом свойств в последние годы решается путем применения градиентных материалов, характеризующихся плавным пространственным изменением состава и свойств.

Градиент свойств, обусловленный изменением состава, делает такие материалы отличными в своем поведении от однородных и традиционных композиционных материалов. Такие системы позволяют проводить оптимизацию структуры с целью получения необходимых свойств.

Получение полимерных градиентных материалов осуществляется несколькими способами, наиболее распространенным из которых является метод диффузии мономера в частично заполимеризованную матрицу. Интересным и перспективным методом получения градиентных полимерных материалов является самопроизвольное расслаивание компонентов за счет их ограниченной совместимости. Данным методом были получены послойно-неоднородные покрытия, для которых характерно изменение состава по сечению (от верхнего слоя к подложке). Каждый слой такой композиции выполняет свою определенную функцию, что позволяет существенно повысить физико-механические и эксплуатационные свойства градиентных материалов за счет заданного распределения состава.

Градиентные полимерные материалы являются перспективными системами для получения функциональных материалов и покрытий. Однако подобные системы остаются малоизученными в связи со сложностью исследования распределения состава и свойств.

Эпоксидные полимеры находят широкое применение в различных областях техники благодаря комплексу ценных свойств. Между тем, информация о градиентных материалах на основе эпоксидных олигомеров крайне ограничена. В связи с этим разработка методов получения функциональных градиентных материалов на основе эпоксидных олигомеров является *актуальной* задачей.

Целью работы является выявление закономерностей «состав – свойство» функциональных градиентных полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств на основе наполненных систем ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров и разработка технологических приемов их получения.

Для достижения поставленной цели в процессе работы решались следующие задачи:

- исследование совместимости ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров;
- изучение распределения состава наполненных градиентных композиций;
- исследование распределения свойств в наполненных градиентных полимерных материалах;

- определение физико-химических, термических, механических, огнезащитных, антифрикционных, теплоизоляционных характеристик и градиент их распределения по сечению получаемых материалов;

- оптимизация составов и технологии получения огнезащитных, антифрикционных, антиадгезионных и теплоизоляционных градиентных материалов и покрытий.

Научная новизна.

1) На основе ограниченно-совместимых диановых, новолачных, алифатических, хлор- и фосфорсодержащих эпоксидных олигомеров получены новые градиентные полимерные материалы. Показано, что градиентность материалов обеспечивается расслоением компонентов за счет действия нескольких факторов: поверхностных и межфазных сил, влияния природы подложки, вязкости, плотности, совместимости компонентов.

2) Установлено распределение свойств по сечению полученных функциональных градиентных материалов в зависимости от состава и режимов отверждения.

3) Показана возможность транспортировки функциональных компонентов одним из олигомеров за счет высокой вязкости данного олигомера или селективной растворимости добавок в олигомерах.

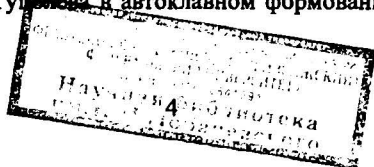
4) Определены антифрикционные, антиадгезионные, теплоизоляционные огнезащитные свойства покрытий, полученных на основе наполненных олигомер-олигомерных систем. Показана возможность повышения антикоррозионных и адгезионных свойств саморасслаивающейся грунтовки-преобразователя ржавчины путем направленной транспортировки комплексообразователя к металлической подложке в процессе расслоения ограниченно-совместимых эпоксидных олигомеров.

Практическая ценность.

На основе изученных наполненных градиентных полимерных материалов разработаны антифрикционные покрытия, обладающие высокими антифрикционными и адгезионными свойствами. Покрытия были внедрены в производство на ООО «Мелита-К» в качестве твердой смазки в процессе обработки давлением изделий из титановых сплавов.

Разработанные композиции были использованы для получения теплоизоляционных покрытий, применяемых в областях, где требуются защита поверхностей от коррозии и теплозащита. Составы были использованы в ООО «Эгидат» для теплоизоляции трубопроводов.

Получены антиадгезионные градиентные покрытия, применяемые для стеклопластиковых или металлических форм, используемых при изготовлении полимерных композиционных материалов. Антиадгезионные покрытия были использованы при выполнении хозяйственных работ в Центре композитных технологий КНИТУ им. А.Н.Туполева в автоклавном формовании пластиков при высоких температурах.



Предложены составы саморасслаивающихся грунтовок-преобразователей ржавчины для защиты прокорродировавших поверхностей из сталей. Саморасслаивающиеся грунтовки обладают высокой адгезионной прочностью и стойкостью к действию воды и агрессивных сред. Грунтовки были внедрены в производство в ООО «НПФ Рекон».

Разработаны огнезащитные вспучивающиеся покрытия с градиентом состава, обладающие повышенными огнезащитными свойствами и высокой адгезией к металлу. Огнезащитные градиентные покрытия были рекомендованы проектным институтом «Союзхимпромпроект» для защиты строительных конструкций и испытаны на ОАО «Воронежсинтезкаучук».

На защиту выносятся:

- данные о совместимости эпоксидных олигомеров, полученные методом ЯМР-релаксации;
- распределения составов в отвержденных системах, полученные методами ИК-спектроскопии с НПВО и элементного анализа;
- данные послойного распределения температуры стеклования и модуля упругости по сечению получаемых материалов;
- характеристики антиадгезионных, антифрикционных и теплоизоляционных градиентных покрытий, саморасслаивающихся грунтовок – преобразователей ржавчины, огнезащитных вспучивающихся покрытий, полученных на основе ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров.

Личный вклад соискателя в представленных к защите материалах состоит в проведении исследований, обработке и интерпретации экспериментальных данных, обобщении основных результатов, подготовке статей, докладов, отчетов. Совместно с профессором Амировой Л.М. и доцентом Андриановой К.А. проводилось планирование этапов работы, обсуждение и обобщение результатов.

Апробация работы. Результаты исследований по теме диссертации представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: IV Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров (Казань, Олигомеры-2011); 5-й Международной специализированной выставке «Авиакосмические технологии, современные материалы и оборудование» (АКТО-2010, Казань); Научно-практической конференции и выставке «Инновации РАН - 2010» в г. Казани; 31-й Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2011 г.); Научно-технической конференции молодых специалистов и ученых (Казань, ФКП «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», 2010 г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 12 публикациях, из них 2 статьи опубликованы в научном журнале из списка ВАК, 2— в сборниках, 3 патента РФ, 5 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 146 страницах, содержит 38 рисунков и 15 таблиц. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы (154 наименований).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (литературном обзоре) рассмотрены методы получения функциональных градиентных материалов, способы изучения их структуры и свойств. Указаны области применения данных систем, в том числе в качестве покрытий. Анализ литературных данных позволил сформулировать основные задачи и определить методологию работы.

Вторая глава работы посвящена описанию объектов и методов исследования. Объектами исследования служили градиентные материалы на основе ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров (ЭО). В качестве эпоксидных олигомеров использовали эпоксидиановые смолы ЭД-20, ЭД-24, ЭД-16, ЭД-8 (ГОСТ 10587-84), Э-30 (ТУ 6-10-825-76) Э-40 (ОСТ 6-10-416-76), Э-41 (ТУ 6-10-607-78), ЭХД. В качестве эпоксисоволачной смолы использовали смолу NPEL-638. В качестве активных разбавителей использовали глицидиловые эфиры кислот фосфора (ГЭФ): триглицидилфосфат (ТГФТ), диглицидилметилфосфат (ДГМФТ), диглицидилметилфосфонат (ДГМФН), алифатическую смолу ДЭГ-1 (ТУ 2225-527-00203521-98), глицидиловый эфир триэтиленгликоля, трехфункциональный активный разбавитель ТЭГ-1. Отвердителями служили аминные отвердители: моноэтанэтилдиэтилентриамин (УП-0633М, ТУ 6-05-1863-78), 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ), 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (Диамет-Х), ангидридный отвердитель изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА, ТУ 6-09-3321-73), полиэтиленполиамин (ПЭПА, ТУ 6-02-594-80), 1-метил-3,5-дизтил-2,6-диаминобензол (МДЭДАБ). В качестве наполнителей для различных функциональных материалов были использованы: политетрафторэтилен, графит, полые стеклянные микросферы и др.

Основные результаты работы были получены с помощью широкого набора современных методов исследования: ЯМР-релаксации, ИК спектроскопии, динамического механического анализа (ДМА), элементного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), измерения краевого угла смачивания и других физико-механических методов.

3 Получение и исследование свойств наполненных градиентных материалов на основе эпоксидных олигомеров

Для получения градиентных полимерных материалов проводили оценку совместимости олигомеров методом ЯМР-релаксации на приборе Minispec MQ20 (Bruker). На основании данных по временам релаксации протонов, полученных при различных температурах (рис.1), были построены диаграммы фазового равновесия олигомер-олигомерных систем. На рисунке 2 приведены диаграммы фазового равновесия системы NPEL-638 – разбавитель. Для получения градиентных материалов выбирали концентрации компонентов из области наибольшей несовместимости (30–50 мас.%).

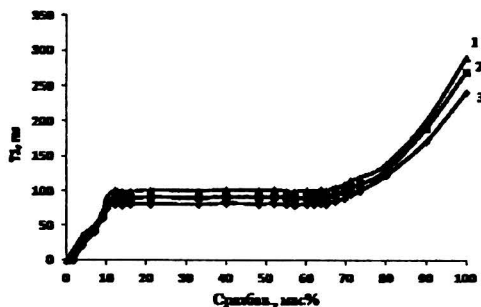


Рис. 1. Времена релаксации T_1 систем NPEL-638-разбавитель ($T=20^\circ\text{C}$). Разбавители: 1 – ТГФТ, 2 – ДГФТ, 3 – ДЭГ-1

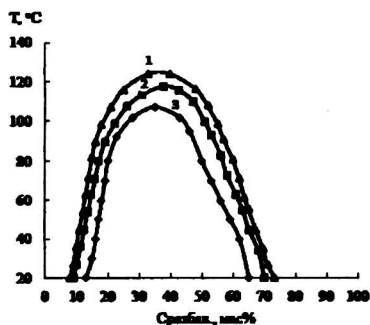


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия систем NPEL-638-разбавитель. Разбавители: 1 – ТГФТ, 2 – ДГФТ, 3 – ДЭГ-1

В начальный момент времени система представляет собой эмульсию, в которой фазы распределены равномерно. С течением времени начинается процесс расслоения, на который воздействуют различные факторы: совместимость компонентов, вязкость, плотность фаз, поверхностные и когезионные силы.

Ранее были изучены системы, в которых процесс расслоения протекал преимущественно за счет всплытия менее плотной фазы под действием архимедовой силы и оседания более плотной фазы за счет силы тяжести (таблица 1, составы 1–5). На процесс расслоения в таких системах оказывает влияние расположение подложки. Силы поверхностного натяжения в этом случае совпадали по направлению с действием архимедовой силы и силы тяжести. Для таких систем была предложена математическая модель, которая описывала процесс расслоения с помощью уравнения Стокса.

Табл. 1. Олигомер-олигомерные системы

№	Состав		№	Состав	
	ЭО (ρ , г/см ³)	ГЭФ (ρ , г/см ³)		ЭО (ρ , г/см ³)	ЭОР (ρ , г/см ³)
1	ЭД-20 (1,166)	ТГФТ (1,3673)	6	ЭД-20 (1,166)	ДЭГ-1 (1,149)
2	ЭД-20 (1,166)	ДГМФТ (1,3140)	7	ЭД-20 (1,166)	ТЭГ-1 (1,1849)
3	ЭД-20 (1,166)	ДГМФН (1,2789)	8	NPEL-638 (1,209)	ТЭГ-1 (1,1849)
4	Э-40 (1,178)	ТГФТ (1,3673)	9	NPEL-638 (1,209)	ДЭГ-1 (1,149)
5	NPEL-638 (1,209)	ТГФТ (1,3673)	10	ЭХД (1,281)	ДЭГ-1 (1,149)

В данной работе мы использовали системы, компоненты которых имеют близкие значения плотностей, или у которых активный разбавитель менее плот-

ный (таблица 1, составы 6–10). Силы тяжести и поверхностные силы в этом случае действуют в противоположном направлении и предложенная ранее модель не работает. В то же время, в таких системах нами также наблюдалось расслоение. При этом степень расслоения систем не зависела от расположения подложки. Расслоение наблюдалось как на горизонтально, так и на вертикально расположенных поверхностях.

Для подтверждения этого факта проводили исследование распределения состава отвержденных систем методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Определение распределения компонентов по толщине градиентного материала проводили методом ИК-спектроскопии с НПБО. Расслоение компонентов в полимерах оценивали по составу полимерной композиции верхней и нижней поверхностей. ИК спектры записывали на приборе TENSOR 27 (Bruker) с фурье-

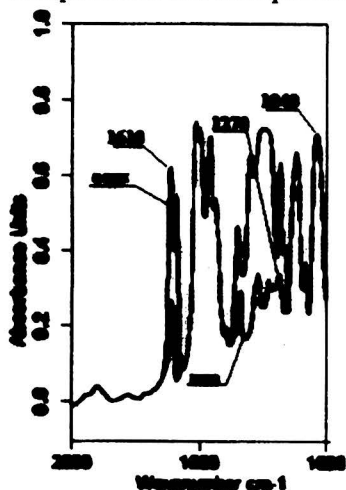


Рис. 3. ИК-спектры верхней и нижней поверхности градиентного образца, полученного на основе системы NPEL-638-ТГФТ-УП-0633М

преобразованием. На рисунке 3 в качестве примера приведены ИК-спектры верхней и нижней поверхности градиентного образца, полученного на основе системы NPEL-638 - ТГФТ - УП-0633М.

Для анализа использовали бензольное кольцо (1610 см⁻¹), присутствующее в эпоксисинволачной смоле и полосы поглощения Р-О-С группы (1040 см⁻¹) и Р=О группы (1270 см⁻¹), присутствующих в триглицидилфосфате. Сравнение спектров верхней и нижней поверхностей градиентной композиции со спектрами композиций однородного состава с различным содержанием разбавителя позволило определить процентный состав компонентов в верхних и нижних слоях градиентных систем.

Более точную информацию о распределении компонентов в образце дал послойный элементный анализ, проводимый на элементном анализаторе «PE 2400 Series II» (Perkin Elmer, США). Послойное содержание компонентов показано на рисунке 4 на примере системы NPEL 638 – ТГФТ – УП-0633М. Из рисунка 4 видно, что концентрация ТГФТ возрастает от поверхности к нижней части образца. На поверхности концентрация триглицидилфосфата соответствует предельной концентрации ТГФТ в NPEL-638 при заданной температуре, а в нижнем слое - концентрации NPEL-638 в ТГФТ, насыщенном NPEL-638.

В системе ЭХД-ДЭГ-1 изучение распределения состава проводили элемен-

ным анализом на содержание хлора (рис. 5). Полученные данные свидетельствуют о градиентном распределении компонентов в изучаемых системах.

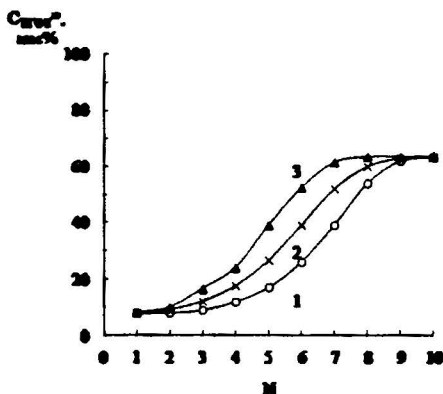


Рис. 4. Содержание ТГФТ в слоях градиентной системы NPEL-638 – ТГФТ – УП-0633М для смесей с разной концентрацией ТГФТ: 1–30 мас%, 2–40 мас%, 3–50 мас%. N – нумерация слоев. $T_{отж} = 20^{\circ}\text{C}$

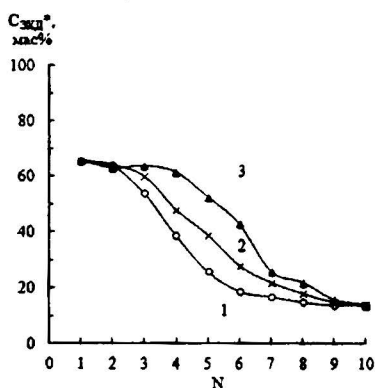


Рис. 5. Содержание ЭХД в слоях градиентной системы ЭХД– ДЭГ-1 – УП-0633М для смесей с разной концентрацией ДЭГ-1: 1–30 мас%, 2–40 мас%, 3–50 мас%. N – нумерация слоев. $T_{отж} = 20^{\circ}\text{C}$

Для изученных систем было исследовано распределение свойств по толщине материала. На рисунке 6 показано, что в системе «эпоксидный олигомер – активный разбавитель» при использовании триглицидилфосфата модуль упругости возрастает от поверхности к нижней части образца, а в системе с использованием ДЭГ-1 и ТЭГ-1 модуль упругости, наоборот, падает от верхнего слоя материала к нижнему. Для всех изученных смол данная закономерность сохраняется.

Увеличение или снижение модуля упругости от верхнего слоя градиентного образца к нижнему зависит от свойств разбавителя, концентрирующегося в нижнем слое. На рисунке 7 показано, что в системе «эпоксидный олигомер – разбавитель - ДАДФМ» при использовании в качестве разбавителя триглицидилфосфата температура стеклования незначительно падает от поверхности к нижней части образца, а в системе с использованием ДЭГ-1 и ТЭГ-1 температура стеклования значительно уменьшается от верхнего слоя материала к нижнему. Подобное распределение вызвано различным распределением компонентов по сечению материала в зависимости от типа используемого разбавителя.

Итак, для разработанных материалов было получено распределение состава и основных свойств по сечению образца. Полученные данные говорят о том,

что не всегда в ходе расслоения более плотная фаза концентрируется у подложки, в некоторых случаях мы видим обратную картину. Это свидетельствует о том, что основную роль при расслоении играют поверхностные силы. Движущей силой такого формирования покрытий является стремление поверхностной и межфазной энергии к уменьшению.

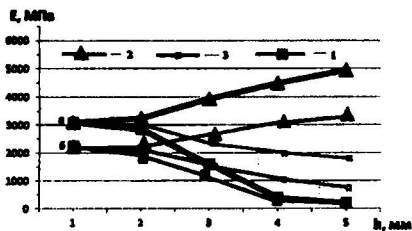


Рис. 6. Распределение модуля упругости по высоте образца в системе ЭО – разбавитель - ДАДФМ. Разбавитель: 1 – ДЭГ-1; 2 – ТЭГ-1; 3 – ТГФТ. ЭО: а – NPEL-638, б – Э-40

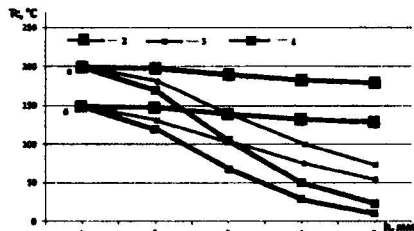


Рис. 7. Распределение температуры стеклования по высоте образца в системе ЭО – разбавитель - ДАДФМ. Разбавитель: 1 – ДЭГ-1; 2 – ТЭГ-1; 3 – ТГФТ. ЭО: а – NPEL-638, б – Э-40

Поэтому и распределение состава покрытий формируется в результате уменьшения поверхностной энергии.

Для получения материалов с заданным распределением свойств необходимо затормозить процесс расслоения в определенный момент времени. Этого можно достичь, например, резким повышением вязкости в результате гелеобразования. Процесс гелеобразования был изучен по нарастанию вязкости систем. В работе показаны основные факторы, влияющие на время гелеобразования: содержание разбавителя, природа отвердителя и температура отверждения.

Сделан вывод о том, что, изменяя состав и температуру отверждения системы, можно получить материалы с различным градиентом компонентов, и соответственно структурой и свойствами.

Возможность варьирования свойств по сечению изучаемых градиентных систем позволила предложить данные полимеры в качестве покрытий различного назначения. Для получения градиентного распределения наполнитель предварительно смешивали с тем олигомером, который в ходе расслоения будет «перемещать» его к нужной поверхности покрытия. В изученных нами системах на поверхность покрытия вытесняется высоковязкий олигомер. Поэтому наполнитель предварительно растирали в высоковязкой эпоксидной смоле, а затем в полученную смесь вводили низковязкий активный разбавитель. Такая

технология позволила получить ряд функциональных градиентных покрытий (антифрикционных, антиадгезионных, огнезащитных, теплоизоляционных).

4 Антифрикционные градиентные полимерные покрытия

На основе изученных систем ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров были получены антифрикционные градиентные покрытия. В качестве эпоксидных олигомеров использовали смолы марок: ЭД-20, ЭД-16, ЭД-8, Э-40. В качестве разбавителей использовали ТГФТ, ДЭГ-1 и ТЭГ-1. В качестве антифрикционной добавки использовали скрытокристаллический графит марки ГЛС-1 (ГОСТ 5420-74). Для получения покрытий выбирали составы из области наибольшей несовместимости олигомеров.

При получении антифрикционных градиентных покрытий эпоксидную смолу предварительно смешивали с графитом, затем вводили разбавитель и отвердитель.

В процессе расслоения композиции в верхней части покрытия образуется повышенная концентрация эпоксидной смолы, наполненной графитом, что позволяет значительно снизить количество графита для получения минимального коэффициента трения и, таким образом, снизить вязкость композиции и повысить ее ударную прочность. Поверхность покрытия, состоящая из эпоксидного олигомера, графита и отвердителя, обеспечивает низкий коэффициент трения, высокую износостойкость и хорошие прочностные характеристики. На металлической поверхности в нижней части покрытия образуется композиция, практически не содержащая графита и состоящая в основном из активного разбавителя, что обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности металла предлагаемой композицией, высокую прочность и адгезию покрытия.

На рисунке 8 показана зависимость коэффициента трения и адгезии от количественного содержания графита в градиентной композиции на примере системы ЭД-16 – ТГФТ – УП-0633М по сравнению с однородной композицией.

Из рисунка 8 видно, что для покрытий однородного состава характерно ухудшение адгезии с увеличением содержания графита, в то вре-

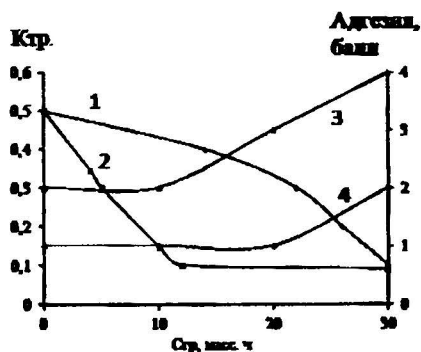


Рис. 8. Зависимость коэффициента трения К (1, 2) и адгезии (3, 4) градиентных 2, 4 (ЭД-16 – ТГФТ – УП-0633М) и однородных покрытий 1, 3 (ЭД-16 – УП-0633М) от содержания графита, масс.ч.

мя как для градиентного покрытия с увеличением содержания графита в том же интервале адгезия уменьшается незначительно. Данный факт объясняется тем, что в градиентном покрытии графит, концентрируясь на поверхности, не ухудшает смачиваемость и не вызывает уменьшения адгезии.

На рисунке 9 показано, что степень износа градиентного покрытия и вязкость градиентной композиции ниже по сравнению с однородными составами.

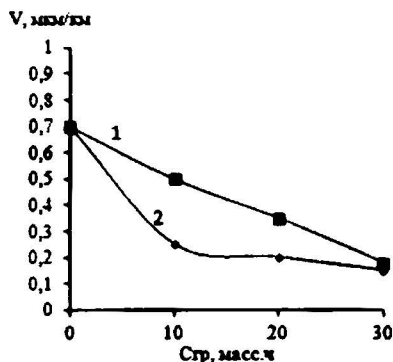


Рис. 9. Зависимость износа V градиентных 2 (ЭД-16-ТГФТ-УП-0633М) и однородных композиций 1 (ЭД-16-УП-0633М) от содержания графита, масс. ч.

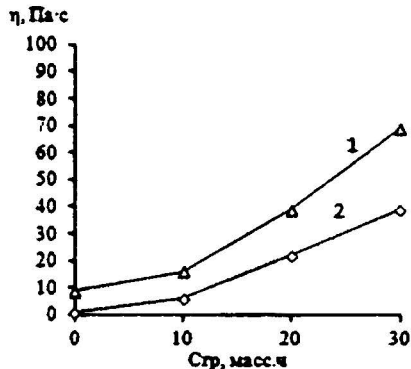


Рис. 10. Зависимость вязкости η градиентных 2 (ЭД-16-ТГФТ-УП-0633М) и однородных композиций 1 (ЭД-16-УП-0633М) от содержания графита, масс. ч.

Более низкая степень износа объясняется тем, что в градиентных покрытиях графит концентрируется в основном в верхних слоях, тем самым повышаются антифрикционные свойства. Вязкость композиции определяется свойствами непрерывной фазы. В градиентном покрытии непрерывной фазой является низковязкий разбавитель, а графит связан с высоковязкой эпоксидной смолой. Поэтому даже при больших степенях наполнения вязкость градиентных антифрикционных композиций возрастает незначительно (рис.10).

5 Антиадгезионные градиентные покрытия

На сегодняшний день антиадгезионные покрытия получают чаще всего на основе фторопластов. Однако, обладая высокими антиадгезионными свойствами, фторопластовые покрытия характеризуются низкой адгезией к поверхности оснастки и сложной технологией их нанесения на поверхность. Часто применяемые антиадгезионные смазки благодаря легкости их нанесения имеют низкую теплостойкость. В то же время, антиадгезионные покрытия, применяющиеся

для защиты оснастки во время формования изделий из композитов должны выдерживать высокие температуры формования. В связи с этим для получения антиадгезионных градиентных покрытий были выбраны эпоксиноволачные смолы и ароматические аминные отвердители. В качестве разбавителей использовали триглицидилфосфат и глицидиловый эфир триэтиленгликоля. Для придания антиадгезионных свойств в качестве наполнителя использовали порошок политетрафторэтилена. Для получения саморасплаивающихся покрытий выбрали составы из области наибольшей несовместимости, содержащие 40, 50 и 60 мас.% активного разбавителя.

Для получения антиадгезионного покрытия эпоксидную смолу предварительно смешивали с порошком политетрафторэтилена. Непосредственно перед применением вводили активный разбавитель и отвердитель и смешивали полученные композиции. Элементным анализом было показано, что композиция до отверждения расслаивается. В результате этого в верхней части покрытия образуется повышенная концентрация эпоксидной смолы, наполненной политетрафторэтиленом, что обеспечивает высокие антиадгезионные свойства. У поверхности подложки в нижней части покрытия формируется композиция, состоящая в основном из активного разбавителя и отвердителя, что обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности подложки предлагаемой композицией и высокую адгезию покрытия.

Данные по антиадгезионным и адгезионным (к поверхности оснастки) свойствам получаемых покрытий приведены в таблице 4.

Адгезионные и антиадгезионные свойства создаваемых градиентных покрытий сравнивались со свойствами покрытий однородного состава. Из таблицы 4 видно, что покрытия с градиентом состава имеют более высокие адгезионные свойства к металлической поверхности и стеклопластику, чем покрытия однородного состава. Это объясняется тем, что низковязкий активный разбавитель, концентрируясь в нижней части покрытия, обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности подложки предлагаемой композицией и высокую адгезию покрытия.

6 Теплоизоляционные градиентные материалы и покрытия

Для получения теплоизоляционных градиентных покрытий использовали эпоксиноволачную смолу NPEL-638, разбавители (ТГФТ, ДЭГ-1, ТЭГ-1). В качестве наполнителя использовали полые стеклянные микросферы марки МСО А9. В качестве отвердителя использовали моноцианэтилдиэтилентриамин (УП-0633М, ТУ 6-05-1863-78).

Композицию получали тщательным предварительным перемешиванием эпоксидной смолы с микросферами и последующим введением глицидилового эфира и отвердителя. Методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения Р-О-С

Табл. 4. Свойства антиадгезионных градиентных покрытий на основе системы
эпоксисмола – активный разбавитель – МДЭДБ

Характеристики	Содержание политетрафторэтилена, мас. %																				
	без разба- вителя			содержание ТГФТ, мас. %									содержание ДЭГ-1, масс. %								
				40			50			60			40			50			60		
	20	40	50	20	40	50	20	40	50	20	40	50	20	40	50	20	40	50	20	40	50
Адгезия, баллы (ГОСТ 15140-78):																					
– к стали 3	3	3	4	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1
– к алюминию	3	3	4	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1
Адгезия к полиэфирному стекло- пластику (сдвиг), $\text{н/м}^2 \times 10^{-3}$	59	61	62	86	87	88	86	87	88	86	87	89	78	79	80	81	82	83	86	87	88
Адгезия формовочной смеси к покрытию (метод отрыва), $\text{н/м}^2 \times 10^{-3}$	1,3	1,2	1,2	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

группы (1040 см^{-1}) и P=O группы (1270 см^{-1}), присутствующих в ТГФТ было показано, что в процессе расслоения системы образуется покрытие, верхние слои которого насыщены эпоксисилолачным олигомером, а нижние слои обогащены ТГФТ.

Для определения распределения микросфер по толщине образующегося материала готовили модельные образцы толщиной 10 мм. Проводили послойное сошлифовывание слоев материала с последующим выжиганием в печи полимерного связующего. Далее по разности масс обугленных образцов с микросферами и без них, определяли процентное соотношение связующего и наполнителя в слоях градиентного материала. На рисунке 11 показано содержание микросфер в слоях градиентного материала на основе системы NPEL-638–разбавитель–УП-0633М, наполненной микросферами.

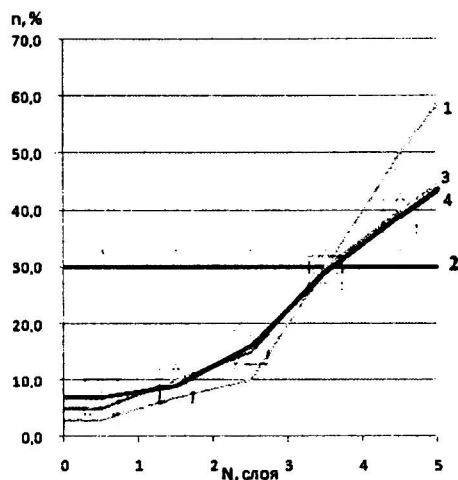


Рис. 11 Содержание микросфер в слоях системы NPEL-638 – разбавитель – УП-0633М.

Разбавитель: 1 – ТГФТ; 3 – ТЭГ-1; 4 – ДЭГ-1; 2 – без разбавителя, (Концентрация разбавителя – 40 мас%, концентрация микросфер – 30 мас.%).
N – нумерация слоев.

Из рисунка 11 видно, что в градиентных материалах распределение микросфер в системе неравномерное: максимальное содержание – в верхних слоях, а минимальное содержание в нижних. В покрытиях однородного состава распределение микросфер в системе – равномерное.

В таблице 5 приведены характеристики теплоизоляционных градиентных покрытий с разным содержанием микросфер.

**Табл. 5. Характеристики теплоизоляционных градиентных покрытий
на основе системы NPEL-638– ТГФТ–УП-0633М
с разным содержанием микросфер**

№ образца	Содержание микросфер, вес.ч.	Содержание ТГФТ, масс.ч	Вязкость при 20 °С, Па*с	Плотность композиции, кг/м ³	Адгезия к стали, балл	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К
1	25	0	242	0,82	2	0,08
2	35	0	256	0,71	3	0,06
3	45	0	281	0,65	4	0,04
4	25	50	2,41	0,88	1	0,07
5	35	50	3,46	0,76	1	0,06
6	45	50	5,82	0,67	1	0,03
7*	25	50	7,82	0,82	1	0,08
8*	35	50	9,21	0,71	2	0,06
9*	45	50	12,33	0,65	2	0,04

* – микросферы вводили в олигомерную смесь

Поверхность покрытия, состоящая, в основном, из эпоксисилового олигомера и микросфер, обеспечивает низкую теплопроводность. На металлической поверхности в нижней части покрытия образуется композиция, состоящая, в основном, из триглицидилфосфата, имеющего более низкое значение вязкости, что обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности металла предлагаемой композицией, и высокую адгезию покрытия.

Таким образом, получаемые покрытия обладают не только хорошими теплоизоляционными свойствами, но и высокой адгезией к различным поверхностям, что позволяет с успехом применять их для защиты трубопроводов.

7 Огнезащитные вспучивающиеся градиентные покрытия

Предложенные в отечественной и зарубежной литературе и применяемые на практике вспучивающиеся огнезащитные покрытия имеют однородный состав по сечению покрытия. Это приводит к тому, что процесс вспучивания начинается практически одновременно во всем объеме покрытия. При этом возникают большие напряжения, приводящие к растрескиванию и отслаиванию покрытия от подложки и снижению эффективности огнезащиты. Кроме того, компоненты, требующиеся для вспучивающихся огнезащитных покрытий, вводимые в достаточно большом количестве, снижают адгезию покрытий при нормальных условиях эксплуатации. Для повышения устойчивости вспучивающихся

огнезащитных покрытий можно создавать градиент состава и, соответственно, свойств покрытия.

В данной работе предложены вспучивающиеся огнезащитные полимерные покрытия с градиентом состава и свойств по сечению на основе ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров. В качестве связующего использовали эпоксидные смолы марок ЭД-20, ЭД-16, ЭД-8 и глицидиловые эфиры кислот фосфора.

Композицию готовили следующим образом: эпоксидную смолу смешивали с полифосфатом аммония и пентаэритритом, а затем добавляли триглицидилфосфат с диспергированными углеродными нанотрубками (УНТ). Перед использованием в полученную композицию вводили полиаминометиленфосфонат натрия и отвердитель.

Влияние химического состава и соотношения компонентов на процесс вспучивания под действием высоких температур описано во многих литературных источниках. Целью данной работы было улучшить огнезащитные свойства вспучивающихся покрытий путем создания градиентного состава. Для градиентного покрытия важным фактором является выбор связующего, так как выделение газа, происходящее при разложении полифосфата аммония, должно происходить синхронно с процессом разложения связующего. Путем изменения процентного соотношения эпоксидианового олигомера и ГЭФ получили связующее оптимального состава. Температуру деструкции связующего определяли методом ДСК.

В качестве мероприятий по увеличению прочности карбонизованного слоя в композицию вводили углеродные наноструктуры. На рисунке 12 наглядно показано, что после введения в состав покрытий 0,1 масс.ч. углеродных наноструктур прочность пенококсов существенно повышается.

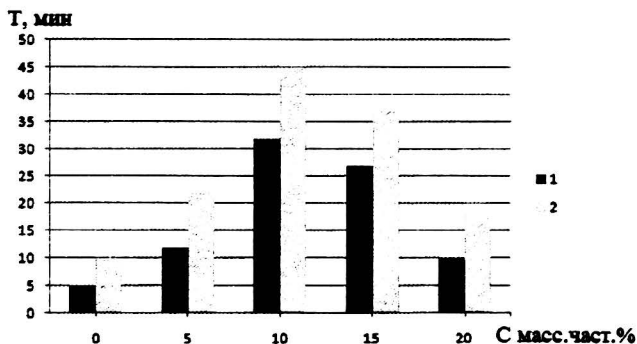


Рис. 12. Зависимость времени сохранения пенококса на основе системы ЭД-20-ТГФТ-УП-0633М-ПАФ-13А от концентрации ПАФ-13А:
1 – без углеродных нанотрубок; 2 – с углеродными нанотрубками

В таблице 6 приведены данные сравнительного анализа свойств покрытий градиентного и однородного составов. Как видно из таблицы, градиентное вспучивающееся покрытие обладает более высокими адгезионными, прочностными и огнезащитными свойствами.

Табл. 6. Свойства вспучивающихся огнезащитных покрытий

Свойства	Покрытие	
	однородного состава	градиентного состава
Прочность пленки при ударе, см (ГОСТ 4765-73)	32	48
Адгезия, баллы (ГОСТ 15140-78)	2	1
Твердость пленки по маятниковому прибору М-3, у.е.	0,22	0,35
После воздействия высоких температур ($T \geq 500^{\circ}\text{C}$)		
Коэффициент вспучивания, раз	10	19
Время выдержки до разрушения, мин.	23	38

Таким образом, было показано, что целенаправленное распределение компонентов огнезащитной композиции в ограниченно-совместимых олигомерах позволяет получать необходимые свойства покрытия как при нормальных условиях эксплуатации, так и при воздействии высоких температур.

8 Саморасплаивающиеся грунтовки – преобразователи ржавчины

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка грунтовок-преобразователей ржавчины с высокими адгезионными и антикоррозионными свойствами. В качестве добавок, предотвращающих вторичную коррозию, применяют вещества, способные образовывать комплексные соединения с продуктами коррозии. Однако зачастую, как показал анализ литературы, эти добавки отрицательно сказываются на адгезионных и прочностных свойствах покрытий.

Для получения саморасплаивающихся грунтовок-преобразователей ржавчины был использован второй технологический прием – различная растворимость комплексообразователя в эпоксидных олигомерах. В качестве комплексообразователя был выбран тирон, (динатриевая соль 3,5- пирокатехиндисульфокислоты). Необходимо было подобрать такую пару олигомеров, чтобы тирон хорошо растворялся в олигомере, концентрирующемся у подложки. С этой целью анализировали растворимость тирона в различных олигомерах. Оказалось, что наибольшая растворимость тирона (до 15 мас.%) наблюдается в триглици-

дифосфате. В качестве второго компонента были выбраны высокомолекулярные эпоксидиановые смолы Э-40 и Э-41.

Для получения саморасплаивающихся грунтовок эпоксидиановую смолу смешивали с пигментом при температуре 40–80 °С с последующим охлаждением до 18–25 °С. Тирон растворяли в триглицидилфосфате. Непосредственно перед применением вводили отвердитель и смешивали полученные композиции.

Методом ИК-спектроскопии с НПВО было показано, что грунтовки до отверждения расплаиваются. Для анализа использовали полосы поглощения Р-О-С группы (1040 см⁻¹) и Р=О группы (1270 см⁻¹), присутствующих в триглицидилфосфате. Распределение комплексобразователя оценивали по интенсивности полосы валентных колебаний -C-S- (650-655см⁻¹). Исследования показали, что в верхней части грунтовки образуется повышенная концентрация эпоксидиановой смолы, а в нижнем слое концентрируется триглицидилфосфат с растворенным в нем комплексобразователем. Полученные данные были подтверждены элементарным анализом (по содержанию фосфора и серы).

В таблице 7 приведены физико-механические свойства саморасплаивающейся грунтовки на основе системы Э-40 – триглицидилфосфат - УП-0633М.

Табл. 7. Свойства саморасплаивающихся грунтовок – преобразователей ржавчины на основе системы Э-40 - ТГФТ-УП-0633М

Характеристики	Содержание тирона, мас.%			
	0	2	4	8
Прочность пленки при ударе, см	25	42	46	46
Адгезия, балл:				
к стали 3 (неочищенной)	2	1	1	1
к стали 3 (неочищенной) после воздействия воды в течение 200 суток	3	2	1	1
к стали 3 (неочищенной) после воздействия 3%-ого NaCl в течение 200 суток	3	2	1	1
Площадь коррозионного поражения К, балл	5	1	1	1

Из таблицы 7 видно, что с увеличением содержания комплексобразователя адгезионные, антикоррозионные и прочностные свойства грунтовки улучшаются. Это объясняется тем, что технология получения грунтовки с градиентом состава позволяет направленно транспортировать комплексобразователь вглубь подложки, где он проникает в ржавчину, обволакивая ее со всех сторон и образуя со ржавчиной нерастворимый комплекс, что препятствует дальнейшему протеканию коррозии. Кроме того, на ржавой металлической поверхности в нижней части покрытия образуется композиция, состоящая в основном из низковязкого триглицидилфосфата, что обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности металла предлагаемой композицией и высокую адгезию покрытия.

ВЫВОДЫ

1. Получены полимеры с градиентом состава и свойств по сечению на основе ограниченно-совместимых диановых, алифатических, новолачных, хлор- и фосфорсодержащих эпоксидных олигомеров.

2. Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа показано, что изучаемые олигомер-олигомерные системы в области несовместимости расслаиваются. Движущей силой расслоения является стремление поверхностной и межфазной энергии к уменьшению. Показано, что изменяя состав и температуру отверждения системы, можно получить материалы с различным градиентом компонентов, и соответственно, структурой и свойствами.

3. Для изученных композиций определено распределение модуля упругости (E) и температуры стеклования (T_g) по сечению материала. Показано, что в зависимости от состава возможно как возрастание, так и уменьшение данных характеристик по сечению.

4. Разработана технология получения наполненных градиентных полимерных материалов путем предварительного смешивания наполнителя с тем олигомером, который в процессе расслоения будет перемещать его к нужной поверхности покрытия. На основе изученных систем получены антифрикционные, антиадгезионные, теплоизоляционные и вспучивающиеся градиентные покрытия. Показано, что градиентное распределение наполнителя в таких системах позволяет повысить адгезионные и эксплуатационные свойства покрытий. Разработанные составы внедрены в производство.

5. Разработана технология получения саморасслаивающихся грунтовок-преобразователей ржавчины на основе ограниченно-совместимых эпоксидных олигомеров. Показано, что предложенные грунтовки обладают повышенными адгезионными и антикоррозионными свойствами за счет концентрации комплексобразователя у подложки в результате расслоения системы. Разработанные грунтовки были внедрены в производство.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских диссертаций:

1. Андрианова К.А. Изучение процесса расслоения ограниченно совместимых олигомеров при получении градиентных полимерных материалов / К.А. Андрианова, В.В. Рыбаков, Л.М. Амирова, И.Н. Сидоров // *Материаловедение*. – № 5. – 2011. – С. 12–17.

2. Сидоров И.Н. Теоретико-экспериментальный метод определения модуля упругости и коэффициента температурного расширения в градиентных полимерных материалах / И.Н. Сидоров, К.А. Андрианова, В.В. Рыбаков, Л.М. Амирова // *Материаловедение*. – № 7. – 2011. – С. 5–13.

Патенты:

3. Пат. 2425080 RU, МПК C09D163/02. Способ получения антифрикционных градиентных покрытий / Л.М. Амирова, К.А. Андрианова, Р.Р. Амиров, **В.В. Рыбаков**, Е.В. Овчинников // приор. 23.11.2009, опубл. 27.05.2011.
4. Пат. 2424905 RU, МПК B29C67/20. Способ получения теплоизоляционного градиентного покрытия / Л.М. Амирова, К.А. Андрианова, **В.В. Рыбаков**, Е.В. Овчинников, Л.Р. Амирова // приор. 23.11.2009; Опубл. 27.05.2011.
5. Патент 2425078 RU, МПК C09D5/180. Огнезащитная вспучивающаяся композиция / Л.М. Амирова, К.А. Андрианова, Р.Р. Амиров, **В.В. Рыбаков**, Е.В. Овчинников // приор. 23.11.2009; Опубл. 27.05.2011.

*Статьи в сборниках научных трудов и тезисы докладов
на научно-практических конференциях:*

6. Андрианова К.А. Функциональные градиентные покрытия на основе саморасслаивающихся составов / К.А. Андрианова, **В.В. Рыбаков**, Л.М. Амирова // Материалы Тридцать первой ежегодной международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (СЛАВПОЛИКОМ): Сборник материалов. – Ялта, 2011. – С. 77–79.
7. Рыбаков В.В. Функциональные градиентные покрытия специального назначения / В.В. Рыбаков, К.А. Андрианова, Р.Р. Амиров, Л.М. Амирова // Материалы V Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики «АНТЭ-2009», Т.2. – Казань, 2009. – С. 268–270.
8. Рыбаков В.В. Структура и свойства функциональных градиентных материалов / В.В. Рыбаков, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова // XVIII Всероссийская конференция «Структ. и динамика молекуляр. систем»: Тез. докл. – Яльчик, 2011. – С. 98.
9. Рыбаков В.В. Эпоксидные олигомер-олигомерные композиции для получения градиентных материалов и покрытий / В.В. Рыбаков, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова // Сборник трудов IV Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры – IV». Т. 2. – Казань: КГТУ, 2011. – С. 133.
10. Рыбаков В.В. Получение градиентных полимерных материалов на основе эпоксидных олигомеров с заданным комплексом свойств / В.В. Рыбаков, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова // Ежегодная научно-практическая конференция «Инновации РАН-2010». – Казань, 2010. – С. 153.
11. Рыбаков В.В. Функциональные градиентные материалы, методы исследования структуры и свойств / В.В. Рыбаков, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова // Научно-техническая конференция молодых специалистов и ученых, ФКП «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов». – Казань, 2010. – С. 47.

12. Рыбаков В.В. Функциональные градиентные материалы в авиации / В.В. Рыбаков, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова // V Международная научно-практическая конференция «Современные технологии и материалы – ключевое звено в возрождении отечественного авиастроения» (АКТО-2010). – Казань, 2010. – С. 84.

Соискатель



В.В. Рыбаков

Сдано в набор 12.03.2012. Подписано к печати 12.03.2012.

Формат 60x84 ^{1/16}. Бумага офсетная.

Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 1,375. Тираж 100 экз. Заказ № 15.

Отпечатано в редакционно-издательском отделе ГУ «РЦМКО».

420111, Казань, Дзержинского, 3. Тел. 292-24-76.

102